

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—98682

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>C 25 B 1/46  
9/00

識別記号

庁内整理番号

6761—4K  
6761—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月18日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

## ⑭ ハロゲンの製造法

⑯ 特 願 昭56—167000

⑰ 出 願 昭56(1981)10月19日

優先権主張 ⑱ 1980年10月21日 ⑲ イタリア  
( I T ) ⑳ 25483 A / 80㉑ 発 明 者 オロンジオ・ド・ノラ  
イタリア国ミラノ・ピアツツア  
・デラ・レパブリカ19㉒ 発 明 者 アントニオ・ニドラ  
イタリア国ミラノ・ピア・ファ

ルネチ 5

㉓ 発 明 者 ギアン・ニコラ・マルテツリ  
イタリア国ミラノ・ピア・パド  
バ194㉔ 出 願 人 オロンジオ・ド・ノラ・イムビ  
アンチ・エレットロキミシ・ソ  
シエテ・アノニム  
スイス国ルガノ・ピア・カッテ  
ドラーレ 4

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名

## 明 細 書

## 1. [ 発明の名称 ]

ハロゲンの製造法

## 2. [ 特許請求の範囲 ]

- (1) ハロゲン化物水溶液をイオン交換分離材で分離した一対の対向電極を有する電解槽で電気分解してハロゲンを発生させる方法において、少なくとも一方の電極は分離材表面と接触する比較的高い過電圧の導電性、電解質抵抗性の第 1 表面および第 1 表面と接触する低過電圧の導電性第 2 表面を有することを特徴とする方法。
- (2) アノードを含むアノード室、カソードを含むカソード室および両室を分離するイオン透過性隔膜よりなる電解槽でハロゲン化物含有電解質水溶液を電気分解するハロゲン製造法において、隔膜のカソード液側に面する第 1 表面および隔膜対向面の反対側の第 1 表面に直接隣接しかつ第 1 表面より低い水素過電圧を有する第 2 表面を有する電解質およびガス透過性多孔質カソードを準備し、両表面に同一電位を印加しながら

(1)

水をカソード液室にそしてブラインをアノード液室に供給することを特徴とする方法。

- (3) 第 1 表面は第 2 表面の水素過電圧よりも 0.1 ないし 0.5 V 高い水素過電圧を有する特許請求の範囲第 2 項記載の方法。
- (4) カソードは隔膜のカソード液側から離れた側のみをベース金属より低い水素過電圧を有する材料で被覆したカソード抵抗性ベース金属の単一多孔性層よりなる特許請求の範囲第 2 項記載の方法。
- (5) カソードは隔膜のカソード液側に面する第 1 層および第 1 層に積み重ねかつ第 1 層より低い水素過電圧を有する別々の 2 層よりなり、両層を同一電位に維持することよりなる特許請求の範囲第 2 項記載の方法。
- (6) 第 1 層は隔膜のカソード液側の多孔性銀被膜で厚さが 5 ミクロン以下である特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- (7) 第 1 表面はニッケル、鉄、軟鋼および銀の併に属する材料の表面で、第 2 表面は硫化ニッケ

(2)

ル、硫化鉄、ニッケル-ルテニウム合金、ニッケル-パラジウム合金、白金-ルテニウムおよびパラジウムの群に属する材料の表面である特許請求の範囲第3項記載の方法。

- (8) 第1表面は隔膜のカソード液側と複数の点で接触している特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (9) 隔膜は実質上水力学の流れに対し不透過性のパーフルオロカーボンカルボン酸重合体のカチオン交換隔膜である特許請求の範囲第2項記載の方法。

### 3. [発明の詳細な説明]

この発明は水性電解質の電気分解、特にハロゲン化物水溶液例えば塩酸およびアルカリ金属ハロゲン化物を電気分解して元素状ハロゲンを発生させる方法に関する。

アノードをカソードから分離するイオン交換隔膜(通常はカチオン交換性)を有する隔膜式電解槽で、アルカリ金属塩化物または類似ハロゲン化物水溶液を電気分解することは公知である。隔膜それ自身は一般にガスおよび液体の流れに完全に

(3)

電気分解処理で通常遭遇する困難性が避けられる。

- (3) 電解槽で極めてコンパクトであるので、配電構造物での抵抗電圧降下を低減できる。

イオン透過性隔膜は、薄い可撓性シートまたは隔膜の形態のカチオン交換重合体である。これらは、一般に無孔性で、アノード液をカソード室に流さないが、隔膜はアノード液が貫流できる若干の小さな孔を備えることもあるが、操業の大部分は不透過性隔膜で行われている。

この目的で用いられる代表的な重合体は、フルオロカーボン重合体例えばイオン交換基を含むトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンの重合体または共重合体である。一般にイオン交換基は、スルホン酸、スルフォアミド、カルボン酸、リン酸および類似物のカチオン性基であり、フルオロカーボン重合体鎖に炭素を介して結合し、カチオンを交換する。しかし、アニオン交換基を含むこともある。代表的な隔膜は、次の一般式を有している：

(5)

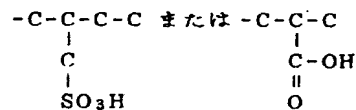
または実質上不透過性であるので、電気分解はアノードで塩素を、カソードでアルカリを発生し、アルカリは高純度で非常に低濃度の塩素しか含んでいない。

このような電気分解に提案された電解槽の一つのタイプは、固体重合体電解質電解槽である。

固体重合体電解質電解槽は、電解槽の電極を分離するイオン交換隔膜、および一方または好ましくは両方の電極が隔膜と接触することを特徴としている。固体重合体電解質電解槽は、隔膜からカソードが、そして多くはアノードおよびカソードの両者が分離している常用の隔膜式電解槽に比して、種々の電気分解法に有用な多くの利点を有している。

- (1) 電極間の距離は、実用上隔膜の厚さまで減少できるので、電極間の全電圧は低い。
- (2) 発生ガスを電極の後方で電解槽コンパートメント内に放出できるので、所謂“泡効果”を排除または少なくとも最少にする、即ちガスが電極で発生したとき電極間の帯域に蓄積するという

(4)



このような隔膜には、代表的なのはデュポン社製“Nafion”および旭硝子(株)製の“フレミオン”のフルオロカーボンイオン交換重合体隔膜があり、BP1184321、USP3282875 および USP4075405 にも記載されている。

隔膜はイオン透過性であるが、アノード液は貫流させないので、アルカリ塩化物電解槽中のこのような材料の隔膜を通つてハライドイオンは殆んど移動せず、得られるアルカリは塩化物イオンを殆んど含んでいない。さらに、より濃厚なアルカリ金属水酸化物を作ることが可能で、得られるカソード液は15~45wt% またはそれ以上のNaOHを含んでいる。このような方法は、USP4111779 および USP4100050 その他に記載されている。イオン透過性隔膜としてイオン交換膜の応用は、他の用途例えば水の電気分解にも提案されている。

(6)

このタイプの電解槽では、カソードはイオン交換膜に極めて接近しているが、と直接接触している。発生ガスはその発生点から急速に逃散でき、かつこれらの点への液体電解質の容易な接近以外にも、この点から発生アルカリまたは他の電解生成物の急速な除去ができるのに十分な透過性でなければならない。したがって、電極は一般に非常に多孔性である。

このような電極を与える公知方法によれば、微細粉末状の触媒材料例えば白金族金属または酸化物の電極材料を不活性重合体バインダー、主としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と混合する。

この混合物は、極めて薄くかつ十分に凝集した多孔性フィルムまたは層の形態に、適当な形で、焼結および熱プレスする。次いで、フィルムを隔膜表面に熱プレスして、隔膜への永久的密着を得る。このような電極製造法は、ジェネラル エレクトリック社の米国特許に示され、その一例はUSP3297484 である。

(7)

ファラデー効率を損ずる。

隔膜上または隔膜中でのアルカリ度勾配変動の発生は、局地化した隔膜の収縮および膨潤およびその連続的な変化を生じ、これはカソード物質の脱落および/または損耗をもたらした。

カソード側およびアノード側に弱酸性部分または表面を有する隔膜の使用で、これらの問題を解消しようと試みられてきた。例えば、アノード側はスルホン酸基またはホスホン酸基を含み、カソード側は酸基が大部分または完全にカルボン酸であるイオン交換層よりなる隔膜を用いた。他の例では、隔膜はアノード側がスルホン酸またはその塩であり、カソード側の隔膜表面は大部分がスルホンアミドである。

このような電解槽建設のコスト低下およびその構造を簡易化する努力として、隔膜に結合していない多孔性電極(スクリーン、フォイルまたは類似物)がテストされた。しかし、これは槽電圧の増大を伴っていた。特に25 wt% またはそれ以上のNaOH または均等アルカリを含む濃厚アルカ

(9)

別の方法によれば、予じめ粗面化またはしてない隔膜表面に、から化学的還元および沈着により、腐蝕抵抗性および電気触媒的な金属の密着、多孔性層を沈着させることもできる。この方法は、“無電解法”と称され、電気メッキとは区別される。この方法は、特開昭56-33489および特開昭56-29773に示されている。

隔膜に直接接触または結合する透過性カソードで遭遇した困難は、カソード効率が比較的低い、例えば85%またはそれ以下、および生成塩素に相当濃度の酸素例えば0.5~1 vol%またはそれ以上が発生することである。

カソードで発生したアルカリ金属水酸化物の若干の部分は、明らかに隔膜を通つて移行する。このことは、界面で生成した苛性ソーダが、電解槽のカソード室のカソード液により充分かつ均一に希釈されないことに基いている。

高いアルカリ度は隔膜の脱水をもたらし、その結果導電性は低下し、さらに高い酸度勾配は水酸化物イオンのアノードに向う背後拡散を増大して

(8)

りを製造するときは、このことは真実である。この発明によれば、イオン透過性分離材、好ましくはイオン交換重合体により分離された一対の対向電極を有し、少なくとも一方の電極、好ましくはカソードが2つの表面を有する電解槽で、水性ハロゲン化物を電気分解してハロゲンを効率的に発生させる方法を提供する。第1表面は、電極的および電気分解的攻撃に抵抗性であり、電極として容易に機能しかつ電気分解により容易に電解生成物を発生できる低過電圧を有している。第2表面は高い過電圧(カソード表面の場合は水素過電圧、アノード表面では塩素過電圧)を有し、低過電圧表面と隔膜との間で、一般に隔膜と直接接触または結合していてもよい。もちろん、両表面は、導電性でかつ電極として分極できるものである。さらに、両表面は直接に電氣的接触して、これらの間に完全にまたは実質上電位差がないようにする。

代表的具体例として、カソードは隔膜のカソード側に配置かつ結合した導電性、多孔性金属の被

(10)

覆よりなっている。さもなければ、中間カソード部分は、隔膜のカソード側に形成した比較的高水素過電圧の導電性グリッドの形態である。

第1または最も後方のカソード部は、隔膜と係合する前部被覆またはグリッドより低い水素過電圧表面を有しているので、カソード電気分解の大部分さらには実質的全部が、隔膜上または隔膜に接近した点で起きると区別されて、スペーサーまたはバリアーにより隔膜から間隔のある点で起きる。

大部分の電気分解が起きるカソードは、既に多孔性でありかつカソード液の横方向貫流を含めて容易に流れることができる。したがって、カソードは、5~10メッシュ開口/cmを有する細かいメッシュの可撓性導電性金属スクリーン、波状ワイヤースクリーンのマントまたは両者の組合せの形態である。開口は比較的大きくて、導電性スペーサーと主カソード部との接触点に隣接したチャンネルを与え、カソード液はカソード表面に沿った周辺およびこれらの点に隣接して流れて、発生

(11)

は銅金属の薄い多孔性層、または鉄またはニッケルのスクリーンが用いられる。アルカリ性カソード部での腐蝕に抵抗性の他の導電性材料も、用いることができる。

どんな場合でも、中間部分は、多孔性で電解質透過性である。非常に導電性であるので、中間部は過電圧の深刻な上昇なしにより離れた活性カソード部に電流を伝達するのに共働する。

有効な具体例では、カソード中間部は、例えば化学的還元または無電解メッキにより、隔膜表面に沈着した銀粒子の薄い多孔性フィルムよりなっている。このようなメッキまたは層中の空隙と固体空間との比は、1.2ないし0.5の範囲である。

この方法の実施において、隔膜の一方の表面は、サンドブラストまたは他の方法で粗面化し、次いで粗面化表面は中程度のアルカリ水酸化物溶液、好ましくは稀薄苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液で膨潤または水和する。このアルカリ処理表面は、沈着すべき金属の塩溶液、好ましくは可還元性化合物の形態の銀例えば硝酸銀溶液と接触させる。

(12)

したアルカリをカソードの前面部以外にも隔膜からより離れた部分に掃する。

スペーサー、バリアーまたは中間部が、それ自身極めて薄く、しばしば5ミクロン以下である。これに対し、残りの活性部分は厚さ少なくとも100ミクロンで、これはスペーサーの厚さの2倍またはそれ以上、または10倍またはそれ以上でさえある。このことは、カソード液が僅かにスペーサーの厚さと等しい距離だけ流れてカソードの前面部に近づくので、隔膜表面で形成している局地化高アルカリ濃度の可能性を減少する。スペーサーが、カソードの主部と同一または実質上同一の表面組成の場合、若干の電気分解が、スペーサー上またはその孔の中で起きる。この場合は、主要活性カソード部の水素過電圧より高い水素過電圧のバリアーまたはスペーサーを散けて低減できる。

例えば、より活性のカソードは、極めて低い水素過電圧を有する白金族金属またはその酸化物よりなる表面を有している。この目的には、銀また

(13)

次いで、隔膜をハイドロキノン含有溶液と接触させる。

予じめアルカリ溶液で処理した隔膜表面に存在する高アルカリ度のために、ハイドロキノンはキノンに酸化され、隔膜表面に吸着した金属イオンを金属に還元する。

隔膜表面のアルカリ度が低下するまで、還元は進行する。隔膜表面で適当な苛性ソーダまたは苛性カリが入手できてハイドロキノンのキノンへの酸化で発生した水素イオンまたは酸性度を中和する間のみ、還元は進歩する。隔膜に予じめ吸着した苛性ソーダまたは苛性カリによるアルカリ度が消費されたときに還元は停止し、表面のpHは中性または酸性状態になる。

このために、表面で形成した金属粒子は、さらに金属を還元するための触媒的サイトとしては作用せず、得られた被覆は極めて小さな金属粒子を有して微細に分散し、極めて均一かつ多孔性で、被覆は非常に薄い。

沈着金属の質は、隔膜の表面層での苛性ソーダ

(14)

または苛性カリの入手により<sup>前記</sup>に決定されるので、隔膜中への苛性ソーダまたは<sup>苛性</sup>カリの侵入の深さを限定して、予備処理した隔膜を還元すべき金属塩の<sup>次いで</sup>溶液、その直後にハイドロキノン含有溶液と接触させることにより、沈着金属の量および厚さをコントロールできる。

好ましい方法では、水和隔膜の片面を、苛性ソーダと30～120秒の短時間接触させ、主として電極を適用すべき表面またはそのみを苛性ソーダまたはカリの隔膜への拡散を起させる。

一般に、温度は室温であるが、それ以外の温度も用いられる。

苛性アルカリ溶液の濃度は、隔膜の厚さ内部へソーダまたはカリが侵入する深さを決定する他のファクターである。稀薄液の方がより隔膜を膨潤させて、ソーダまたはカリの侵入を促進する。逆に、濃厚溶液は隔膜を収縮させ、ソーダまたはカリの内部拡散に対しより不透過性にする。

好ましくは、アルカリ水溶液は、2.5～20 wt% NaOH の苛性ソーダ溶液を用いる。隔膜内

09

ソーダまたは炭酸カリの溶液も用いられる。

この発明のこの具体例で得た被覆は、0.025ないし0.5ミクロンの範囲の厚さで非常に均一であり、厚さはアルカリの侵入深さおよび次の金属塩の吸着のコントロールで調節できる。得られる金属フィルムの横方向抵抗は、0.5ないし10 $\Omega$ cmの範囲である。

銀のフィルムは肉眼では連続のように見えるが、孔またはチャンネルがその厚さを通して延び、アルカリ陽イオンはこのフィルムおよび隔膜を通じて容易に移動できる。

カチオン交換隔膜に金属被覆を適用しかつ隔膜シート内部に金属の沈着を避けようとするときは、金属塩を金属に還元する過程で水素イオンを生ずる還元剤、例えばハイドロキノンの使用が特に有効である。交換基が既に中和された領域を除いて、カチオン交換物質はそれ自身酸性であるので、何らかの水素イオンの生成はpHを低下させる。ハイドロキノン還元の場合のように、金属塩の還元がアルカリ性pHでのみ起きるときは、アルカリ

07

内へのソーダの拡散は、溶液濃度および温度により接触時間の調節<sup>コントロール</sup>する。アルカリ吸着を行えば、隔膜表面は直ちに脱イオン水または蒸留水で洗浄し、次いで還元すべき金属塩の溶液、好ましくは0.01～1N、好適には0.1～0.5Nの硝酸銀溶液と接触させる。温度は室温であるが、それ以外でもよい。

一般にこの金属塩での処理時間は30～120秒であり、稀薄溶液では濃厚溶液より長時間を要する。

隔膜は再度洗浄し、アルカリおよび銀塩で処理した表面は、金属塩を還元し水素イオンを発生する還元剤、例えばハイドロキノンを10～30%含む水溶液と1～15分間接触させる。

上記の好ましい方法の他の変更も可能である。例えば、両表面に電極の被覆を適用しようとするときは、ハイドロキノンでの還元を行う前に、隔膜の両表面をソーダと接触させることも可能である。

別法としては、他のアルカリ溶液、例えば炭酸

08

度が低下したとき還元は中断する。したがって、表面のみをその下に充分にアルカリが侵入するのに不十分な短時間だけアルカリと接触させれば、金属の還元はアルカリ侵入の深さに限定されることとなる。

この発明は、一方の面がより低酸性または他側より弱酸性の隔膜に特に応用できる。例えば、隔膜が片側に優勢なスルホン酸基を有し、他側に優勢なカルボン酸基を有する隔膜の場合には、有効な銀の被覆が弱酸側即ちカルボン酸側に適用される。同様に、隔膜は片側がスルファミド基で、他側がスルホン酸基の場合、被覆は弱酸側であるスルファミド基側に適用される。もちろん、カルボン酸側も、所望に応じて若干のスルホン酸基を含むこともある。

すべての場合、隔膜は少なくとも片側に結合した、薄い導電性、多孔性層を有している。この隔膜は、被覆をカソード側にして電解槽に取り付ける。このような電解槽は、上記の銀被覆をその裏側(隔膜から離れた面)に担持するように取付け

06

た導電性カソード部を有し、そのカソード部は多孔性銀被覆より低い水素過電圧を有している。

別の具体例によれば、カソード中間部は、電解質およびガスの流れに開口し、かつ電解液が自由にその表面に接近できかつ発生ガスがこれから逃散できる限り、隔膜に単に担持させるか隔膜に埋設させる。一般に、薄くて可撓性で、彎曲して隔膜外形の不規則性に合致しかつ電解質が自由に流動できる鉄またはニッケルのスクリーンまたはグラフアイトクロスが、この目的のために用いられる。このようなスクリーンは、導電性で、その高い水素過電圧表面のために高電圧でカソード表面として機能する表面を有している。

このスクリーンは、中間スクリーンより低い過電圧表面を有する導電性スクリーンおよび/または導電性、圧縮性ワイヤーアツト1枚または積層物の形態の第1または主要カソードスクリーンで裏打ちする。一般に、低過電圧表面の電極面積は、前部または中間カソード部の高過電圧表面の電極面積より25~50%またはそれ以上大きくなる。

(19)

る。

所望により、隔膜表面は例えばサンドブラスト、スパッターエッチング、エンボシングまたは他の手段により粗面化または摩耗させて、その表面積を増大させる。次いで、カソードを押圧して粗面化表面と非結合接触させる。

この場合、一般に所定寸法の隔膜の磨耗表面の表面積は、同一寸法の平滑表面の隔膜の表面積よりは少なくとも約25%、しばしば50%大きい。例えば、1mの正方形の隔膜シートは、1m<sup>2</sup>の全体の面積を有している。しかし、適当なサンドブラストにより、シートは粗面化されてその表面積は1.25~1.5m<sup>2</sup>またはそれ以上に増大するが、全体の面積またはシートの周辺で囲まれた面積は同じままである。

一般に、穴の明いたまたは粗面化部の深さは小さく、まれには約25μ以上であるが、一般に粗面化部の深さは10μ以下、普通は5μ以下である。粗面化部の谷の間の平均距離も小さく、まれには50μ以上であるが、好ましくは10μ以下。

(21)

ている。

別の具体例では、カソードは2個の導電性表面を有する第一構造物、例えば圧縮性、導電性マット、またはスクリーンまたはグリルよりなり、一方の表面は隔膜に関し低い水素過電圧を有して高過電圧表面を隔膜に担持させ、低過電圧表面は隔膜から離すようにする。

上記のすべての具体例において、高過電圧カソード表面は、鉄、ニッケル、銀または銀合金よりなり、低過電圧表面は白金族金属、鉄またはニッケルスクリーン上の被覆としての白金、ルテニウムまたはパラジウムの導電性酸化物、白金族金属およびニッケルの合金または混合酸化物よりなっている。低過電圧表面は、硫化ニッケルまたは硫化鉄のような導電性硫化物、あるいは鉄またはニッケルの金属または酸化物と硫化物との混合物よりなることもある。

一般に、両表面の水素過電圧の差は大きくなく、電流密度2~5KA/m<sup>2</sup>の範囲では約0.5V以上異つてはいけなく、好ましくは0.1~0.5Vであ

(22)

普通は0.1~5μである。

隔膜表面の粗面化は、50~150μの砂または石英粒子で、数秒ないし1分または2分間隔膜をサンドブラストして達成できる。

隔膜の粗面化は、隔膜シートの陰極スパッターエッチングまたはエンボシング、または隔膜シートを粗面化型表面と接触キャストイングによつても達成できる。

この発明は、図面に示したような電解槽に応用できる。

第1、2図に示す通り、電解槽はアノード端板103およびカソード端板110を含み、両者はそれぞれアノード空間106およびカソード空間111を包囲する側壁を有するチャンネルの形態で、各端板に垂直平面で装着されている。各端板は、それぞれの端板から電解槽の側部で突出する側壁上に周辺シール表面を有し、104はアノードシール表面で112はカソードシール表面である。これらシール表面は、アノードをカソードから分離する側壁間で包囲空間を横切つて張つた隔

(23)

膜105を担持する。ある具体例では、粗面化表面を有するカソード側で粗面化表面に担持するカソードスクリーンを有している。他の具体例では、隔膜は上記のように銀、銅または他の多孔性被覆205で被覆されている。

アノード108は、エキスパンドチタン金属または他の有孔アノード的抵抗性材料の比較的剛性の非圧縮性シートよりなり、好ましくはその上に非受働酸化性被覆例えば白金族金属の金属、酸化物または混合酸化物の被覆を有している。このシートはアノード後部板の側壁内にはめ込むような寸法であり、かつアノード端板103の基部に固着しかつこれから突出する間隔のある導電性金属またはグラファイトのリップ109により剛直に支持されている。リップの間の空間は、この空間の底部から供給し上部より排出するアノード液が容易に流れるために設けられた。端板およびリップ全体は、グラファイト製でも、チタンをクラッドした鋼鉄または他の適当な材料でもよい。アノードシート108を担持するリップ端部は、導電性を改良

23

深さの分数である距離外側に延びている。これらのリップは、電解槽を横切つて間隔を有して電解液の底部から頂部への垂直な流れのための平行空間を与え、かつその厚さが幅および高さよりも非常に小さなシートまたは層状のカソードと係合する。カソード端板およびリップは、鋼鉄、ニッケル合金鉄またはカソード的抵抗材料で作られる。導電性リップ120には、多孔性で一方の側から他側への電解液の流れを容易にする比較的剛直な圧力板122を溶接する。一般に、この開口は隔膜または圧縮性電極から離れるように上向きに空間111に向つて傾斜している(第2図参照)。圧力板122は、導電性でかつ電極にカソード分極を与えこれに圧力を加えるように働き、鋼鉄、ニッケル、銅またはこれらの合金製のエキスパンド金属または粗いスクリーンである。

可撓性の比較的細かいスクリーン114を、隔膜105の活性部のカソード側の粗表面または、もし隔膜105の活性領域のカソード側に存在すれば、被覆205に担持させる。可撓性で比較的

24

するの例えば白金または類似材料で被覆してもしなくてもよく、シート108はリップ109に溶接してもよい。アノードの剛直多孔性シート108は、上向き位置で強固に保持される。このシートは、隔膜から上向きに傾斜した開口10を有するエキスパンド金属で、上昇するガス泡を空間109に向けて偏向させかつ隔膜から離すようになっている。

より好ましくは、非受働酸化性層(好ましくはアノード反応例えば塩素発生に対し低い塩素過電圧を有する貴金属または導電性酸化物)で被覆したチタンまたは他のバルブメタルの細かいメッシュの柔軟な電解液透過性スクリーン108aを、剛直、多孔性シート108と隔膜105との間に設ける。このスクリーン108aは、1cm<sup>2</sup> 当たり少なくとも30接触点を越える極めて低い面積接触密度を与える。スクリーン108aは、アノード粗スクリーン108にスポット溶接できる。

カソード側では、リップ120はカソード端板110の基部から、カソード空間111の全体の

24

薄いために、このスクリーンは隔膜の輪郭およびしたがってアノード108の輪郭になる。金属スクリーンマット113をスクリーンの後方に取付け、この圧縮性マットはカソード性で、カソード表面の一部として働く。スクリーン114は、銀より低い低水素過電圧表面を有するニッケルワイヤーまたは他の導電性、カソード的抵抗性ワイヤーで構成され、白金族金属またはその酸化物の被覆のような低水素過電圧被覆で被覆することもできる。

好ましくは、2個またはそれ以上の導電性金属スクリーンを、粗面化隔膜表面と圧縮性マット113との間に挿入する。このような場合、比較的高水素過電圧のスクリーンを隔膜表面と直接接触させ、比較的低水素過電圧の表面を有する第2スクリーンまたはスクリーン群を、高過電圧スクリーンの後方で、これと接触させて設けるのが有利である。この場合、高過電圧スクリーン表面は鉄、鋼鉄またはニッケルであり、一方離れているスクリーンの表面は白金族金属またはその導電性

25

酸化物、酸化ニッケルまたは他の低過電圧被覆よりなっている。一般に、2種表面の水素過電圧の差は、0.05～0.5V、まれには0.6V以上である。もちろん、スクリーンは圧縮性マットにより一層にかつ隔膜に対し緊密に圧縮されてかつ本質的に同一の電位であるので、スクリーン表面は相互に密接に電気的接触をしている。

スクリーンは、微細メッシュでかつ隔膜および次の隣接スクリーンと小面積の多数の接触（一般に1cm<sup>2</sup>当り少なくとも30個の接触）しているのが好ましい。圧縮性、導電性ワイヤーマット113は、カソードスクリーン114およびカソード加圧プレート122の間に設ける。

第1図に示すように、マット113はクリンプまたはしわになつた圧縮性ワイヤーマッシュ織物で、この織物はワイヤースtrandを比較的平らで交絡したループを有する布帛を例えば0.3～2cm離れ圧縮性布帛の全体の厚さが2～10mmで波が近接している波形にクリンプまたはしわ付けし、クリンプはジグザグまたはヘリンボーンパターン

(20)

気から隔膜を保護するガスケットを担持する。締め付け圧は、波状布帛113を1つまたはそれ以上の細かいスクリーン114および粗面化隔膜に押圧して、非圧縮状態の布帛より実質上小さな厚さにする。このことは、引き続きスクリーン114を隔膜に向け押圧し、隔膜のアノード表面をアノード108aに押圧する。

この具体例の操作において、実質上飽和食塩水溶液を電解槽のアノード液室の底部に供給し、リブ109の間の通路または空間105を通つて上向きに流れ、消耗ブラインおよび発生塩素は電解槽の頂部から逃散する。水または苛性ソーダをカソード室の底部に供給し、通路111の外に圧縮メッシュシート113の空間を通つて上昇させ、発生した水素およびアルカリを電解槽の頂部より取り出す。電気分解は、直流電解電圧をアノードおよびカソード端板間に加え生じさせる。

第2図に示す通り、圧力板122の少なくとも上部開口は、よろい扉風にして圧縮布帛113から上向きにした傾斜出口を与え、発生した水素お

(21)

で、布帛のメッシュはスクリーン114より大きな孔寸法の粗なものであるUS特許出願102629に記載のメッシュ編みワイヤーマッシュが好ましい。スクリーン114およびマットの両者は、一般に被覆205の孔寸法よりは実質上大きな孔または空隙寸法を有している。

第1図に示すように、この波状布帛113を、より細かい1枚またはそれ以上のメッシュスクリーン114と剛直なエクスパンド金属圧力板122との間の空間に設ける。圧縮性布帛の空間を横切る波形および空間比は、圧縮状態でも、布帛の見掛け容積の75%以上、好ましくは85～96%である。波は垂直または傾斜して延びてガスおよび電解液の上向きの自由な流れに対する通路を与え、この通路は布帛のワイヤーにより実質上妨害されない。波が一方の側から他側に電解槽を横切つて延びている場合でさえも、波の両側のメッシュ開口は流体を自由に流動させる。

端板110および113は一緒に締め付け、かつ隔膜105または両端壁間に位置した外側縁部

(22)

および／または電解液の若干を後部電解液室111に逃散させる。したがつて、圧力板122の後方での垂直空間および圧縮マット113で占められる空間は、カソード液およびガスの上向き流のために与えられる。

このような2個の室により、圧力板122と隔膜との間隙を減少し、かつシート113の圧縮を増大させることが可能となつたが、依然として流体の流れに対するシートの開口を残し、このことはカソードの活性部の全有効表面積を増大するように働いている。

食塩電解のためのこの発明の方法によれば、食塩140～300g/lを含むブライン水溶液を、電解槽のアノード室内部を循環させる。塩素はアノードで発生し、一方溶媒和イオンはカチオン隔膜を通つて移動してカソードに到達し、そこで実質上15～25wt%以上の濃度の苛性ソーダおよび水素を発生する。25～40wt%のアルカリ金属水酸化物を含む溶液も、90%以上、しばしば95%以上のアノードおよびカソード効率で

(23)



製造できる。

カソード分極部分には、端部110および隔膜を担持する圧力板122、マット113およびスクリーンまたはスクリーン組立物114が含まれている。

後部スクリーンおよび／またはマット113は、低いまたは実質上0の水素過電圧を有する被覆または表面で被覆される。代表的な被覆は、ニッケルと酸化ルテニウム、白金黒または白金金属との混合物または他の低水素過電圧材料の被覆を含んでいる。この活性領域の深さは、圧縮性ワイヤー布帛113を同じ材料で被覆して増大できる。

圧縮布帛113およびスクリーン114のメッシュを通る電解液の流れは速いので、得られる苛性ソーダの大部分は隔膜表面からある距離拡散し、どんな場合でも発生した苛性ソーダまたは他のアルカリはマットを通つて流れかつスクリーンを掃除する流動電解液により除去される。

隔膜が銀、銅または類似物の薄い、多孔性金属被覆を有する場合、被覆はカソードとして分極さ

(31)

する。しかし、これは上記の好ましくない後方移動を促進し勝ちである。したがつて、被覆層の厚さを、最大2〜5 $\mu$ 、好ましくは2 $\mu$ 以下、より好ましくは1 $\mu$ 以下に限定するのが望ましい。

活性スクリーンの外に織物113は、銀被覆の穴よりは非常に大きい開口を有している。このような開口は、幅0.1cmまたはそれ以上であり、織物113の場合は空隙は固体ワイヤー断面の数倍以上である。その結果、第2図に示すように電解質は、織物113を通つて周辺方向以外に、スクリーン114の開口に沿ひこれを通つてランダムに流れる。

この発明では、他の具体例もあり、厚さ1 $\mu$ 以下、通常は0.5 $\mu$ 以下の銀被覆が、カソード効率95%またはそれ以上で特に効率的であるが、被覆の良好な多孔性が保持できる限り、さらに電気メッキまたは無電解メッキにより銀被覆を厚くすることもできる。しかし、一般にこの被覆は、厚さが約5 $\mu$ 以下、まれには1〜2 $\mu$ 以上である。

金属被覆205は多孔性であるが、肉眼では速

(32)

れる。しかし、このような被覆での苛性アルカリおよび塩素の発生はスクリーン114および／または圧縮織物113で発生する量に比して少なくとも2つの理由で、小さいか実質上生成しない。第1に被覆はスクリーン114または織物113の表面よりは高い水素過電圧を有し、第2に上記のように厚さが1〜2 $\mu$ 以下であるので、被覆面積は小さいからである。したがつて、発生した苛性アルカリの小部分のみしか、アノードに向つて後方移動しない。

したがつて、薄い銀層は、隔膜と大量の苛性アルカリを発生するより活性のカソード部との間の低活性多孔性スペーサー部材を構成する。この大きな活性部は、周辺方向への電解質の流れに透過性であり、苛性アルカリの活性カソード表面のみでなく薄い銀被覆の穴からも急速な除去を促進する。

もし銀被覆が厚くなれば、被覆を通る発生苛性アルカリの流路は長くなり、発生苛性アルカリの逃散を必然的に完全に阻止する訳ではないが妨害

(33)

続した外観である。したがつて、孔または空隙は、スクリーンまたはマットの開口よりは極めて小さい。この小さな孔サイズは、被覆が苛性アルカリのカソード部への後方移動を制限するバリアーとなる理由である。

すべての場合、電解槽は、95%またはそれ以上のカソードファラデー効率で、アノードで発生する塩素中の酸素0.5%以下、実質上0で操業できる。これに対し、被覆を用いなければ、85〜88%のカソード効率および塩素中の酸素濃度1〜2vol%が認められた。

#### 実施例1

カチオン交換隔膜は、機械的支持体としてのポリテトラフルオロエチレンスクリーンの中間層とラミネートしたカチオン樹脂2層より構成され、厚さ0.3mmのシートであり、一方の層は当量1100を有するテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロビニルエーテル スルフォニル フルオリド（または酸）の共重合体より作られ、他の層はほぼ同じ等量を有しカルボン酸基を含むテトラフル

(34)

オロエチレンおよびパーフルオロビニルエーテルの共重合体よりなっていた。

カルボン酸を含む層のカソード表面に、50～150 $\mu$ の石英粒子を、隔膜表面から25 $\mu$ に保持したノズルから5気圧の圧縮空気で噴霧してサンドブラストした。

次いで、隔膜を脱イオン、蒸留水に約2時間、60～80℃の温度で浸漬して水和させた。

隔膜は、平らな底部および隔膜の周辺に置いたフレームよりなる水密容器の底部にカルボン酸側を上にして置いた。10wt% 苛性ソーダ水溶液を、室温で隔膜の上に注ぎ、60秒放置した。溶液を除去してから、直ちに隔膜表面を蒸留水で洗浄した。

0.15N硝酸銀水溶液を、同一容器でシートの処理済カルボン酸表面に室温で注ぎ、60秒放置した。

隔膜表面を蒸留水で洗浄し、20%ハイドロキノン水溶液を同じ容器でシート上に注ぎ、10分間放置した。銀層が隔膜のカルボン酸側に沈着し、

(35)

る。

マイクロオームメーターで測定した銀電極層の横方向抵抗は、約7 $\Omega \cdot \text{cm}$ であつた。

#### 実施例2

実施例1で得た隔膜/電極システムを、第1、2図に示したのに類似するカソード側に銀被覆を有する被覆隔膜で分離した2個のコンパートメントよりなる実験室用電解槽に装荷した。

アノードは、チタンおよびルテニウムの混合酸化物の電気触媒層で被覆したチタンのエキスパンドシートであつた(ミラノ市ベルメレックS. p. A. 製, DSA)。低過電圧カソード部は、ニッケル(50%)およびルテニウム(50%)の合金で電気メッキした9メッシュ/cmのマイクロネットで、隔膜表面に沈着した銀層に直接押圧した。電流伝達システムは、直径0.11mmのニッケルワイヤーで編成した厚さ約0.5cmの波状、クランプ弾性マットよりなり、実質上剛性、低炭素鋼製で、電源の負極に接続したエキスパンドシートによりマイクロネットに押圧してある。

(36)

隔膜のスルホン酸側は被覆されなかつた。銀の重量は、約0.5g/隔膜表面であつた。

隔膜のカルボン酸側に沈着した銀層の形態を、電子顕微鏡で観察した。銀層は、0.01ないし0.1 $\mu$ で変化する寸法を有する微細に分散した結晶よりなっていた。銀層の厚さは結晶の寸法に相当し、突出部の全空間および空隙の比で示した間隙度は1.2ないし0.5および0.1ないし0.5 $\mu$ であつた。

第3図は、隔膜に沈着した銀電極の80000倍の拡大図である。

比較のために、第4図は特願昭56-29773の実施例1記載の還元法で得たパラジウム電極の10000倍の拡大図である。

2種類の電極層の比較から無電解メッキにより得たパラジウム電極は、大きなモジュール粒子および聚合物の代表的成長構造、厚さ約10ミクロンを有し、隔膜は金属層で完全に被覆されている。これに対しこの発明の銀電極は微細に分散した小さな粒子、高い間隙度の特徴とする薄い構造であ

(37)

電極表面は、約240×240mmであつた。

食塩ブラインを、アノード液室を通して流し、次の条件で電気分解を行つた：

アノード液濃度	NaCl 200g/L
アノード液 pH	4～4.5
温度	80℃
カソード液のNaOH濃度	25wt%
電流密度	3300A/m <sup>2</sup>

この条件下での操業データは、次の通りであつた：

外部接続子間の槽電圧	初期電圧3.0V 徐々に3.2Vに上昇
苛性ソーダ製造のファラデー効率	97%
塩素中の酸素	0.2%以下

#### 実施例3

カチオン隔膜シートのカルボン酸側表面を、実施例1の方法で作つた銀電極で被覆したが、電極層の量および厚さをコントロールする条件を適当に変化させた。

各サンプルに用いた条件および得られた電極の

(38)

厚さを、第1表に示した。

第1表

サンプル	NaOH 吸着			AgNO <sub>3</sub> 吸着			
	NaOH 濃度 (wt%)	濃度 (℃)	接触時間 (秒)	規定度 (N)	濃度 (℃)	接触時間 (秒)	銀層の厚さ (μ)
A	20	24	60	0.1	24	60	0.02
B	10	24	60	0.1	24	60	0.025
C	10	25	60	0.1	26	60	0.01
D	25	25	60	0.1	25	60	0.02
E	25	25	60	1	25	60	0.04
F	1	24	120	0.01	24	120	0.015
G	1	24	120	0.1	24	60	0.01

第1表の種々のサンプルを、実施例2の小型電解槽および同一条件で隔膜/カソードシステムとして、食塩の電気分解でテストした。得られた結果を、第2表に示した。

(3)

1100を有していた。

2枚の層を機械的支持体を与えるポリテトラフルオロエチレンスクリーンとの間にラミネートした。隔膜の厚さは、0.3mmであつた。

このタイプの隔膜の10×10cmの正方形シートを、そのカルボン酸基表面を寸法50～150μの石英粒子で、隔膜表面から2.5mmの距離に保持したノズルから2.5気圧の圧縮空気により、約30秒間噴霧してサンドブラストして粗面化した。処理シートを、2～3wt% 食塩水溶液中で約80℃で、シートの寸法(膨潤)が安定化するまで処理して調質後、上記したタイプの別の電解槽に組立てた。

電解槽は、上記のような酸化ルテニウムの被覆を有するチタンのエクスパント金属よりなるアノードを有していた。酸化ルテニウムで被覆したチタンスクリーンを、エクスパント金属と隔膜のアノード側(スルホン酸側)との間に挿入した。シートは、サンドブラストカルボン酸基表面をカソード側にして取付けた。図示の通り、カソード

(4)

第2表

サンプル	槽電圧	NaOHファラデー収率(%)
A	3.15	97
B	3.2	97
C	3.3	97
D	3.2	97
E	3.3	95
F	3.3	96
G	3.2	96

## 実施例4

処理した隔膜は、二層ラミネートのフルオロカーボン重合体カチオン交換隔膜であつた。一方の層は、ポリフルオロエチレン(テトラフルオロエチレン)およびパーフルオロビニルエーテルスルフォニルフルオリドの共重合体で、当量約1100を有していた。他の層は、カルボン酸基を含むポリフルオロエチレン(テトラフルオロエチレン)およびパーフルオロエチレンの共重合体のシートであつた。このカルボン酸基シートも、等量約

(4)

は、カソード裏板およびスクリーンを押圧している編成ワイヤーの圧縮性マット113よりなり、スクリーンは隔膜表面を押圧している。

2つのテスト(実験1, 2)では、単一スクリーンが圧縮マットにより隔膜の表面を押圧している。他のテスト(実験3, 4, 5)では、比較的高い水素過電圧のスペーサースクリーン(第2スクリーン)を隔膜表面と低水素過電圧第1スクリーンとの間にサンドイッチ状にしてある。カソード部品の配列順序は、圧力板-マット-第1スクリーン-第2スクリーン-隔膜である。

電解槽は、215～225g/Lの食塩を含むブラインをアノード液室に循環させ、苛性ソーダ水溶液をカソード液室に循環させ充分な苛性ソーダを取り出しながら、約30wt% NaOHの濃度を維持するのに充分な水を添加して操業した。印加電圧は、表に示した特定の電流密度を達成するのに充分であつた。

カソードおよびアノード電流効率96%またはそれ以上で、第3表に示す結果が得られた。

(4)

第 3 表

実験	表 面 組				電圧 (V)	
	圧力板	マツト表面	第1スクリーン	第2スクリーン	2000 A/m <sup>2</sup>	3000 A/m <sup>2</sup>
1	Ni	Ni	Ni	-	3.26	3.58
2	"	"	Ni-Ru合金	-	3.23	3.48
3	"	"	"	Ni	3.11	3.41
4	"	"	"	導電性NiO 被覆	3.12	3.38
5	"	"	FeS	"	3.10	3.38

このテストでは、水の循環は30 wt% NaOH が得られるようにコントロールした。電解槽の温度は、65～70℃に維持した。

## 実施例 5

別のテストでは、14×14 cmの隔膜シートをサンドブラストし、同様な電解槽に組立て、第4表に示す結果が得られた。

(43)

第 5 表

実験	表 面 組 成				電圧 (V)
	圧力板	マツト表面	第1スクリーン	第2スクリーン	
10	Ni	Ni	FeS被覆	Ni	3.25
11	"	"	Fe	1mmグラファイト布	3.68
12	"	"	"	Cd被覆Ni	3.32

上記の方法は、150～325 g/lのアルカリ金属塩化物を含むアルカリ金属塩化物水溶液の電気分解で実施され、カソード液室に供給する水の量は5～40 wt% またはそれ以上、好ましくは25～40 wt% NaOH の適宜な濃度を得るようにコントロールする。他のアルカリ金属ハロゲン化物、塩酸を含めて他の水性ハロゲン化物および他の金属ハロゲン化物を電気分解して、対称するハロゲン（塩素、臭素等）を製造できる。さらに、上記の電解槽で水を電気分解して、酸素および水素が製造できる。

(45)

第 4 表

実験	表 成				電 圧 (V)	
	圧力板	マツト表面	第1スクリーン	第2スクリーン	2000 A/m <sup>2</sup>	3000 A/m <sup>2</sup>
6	Ni	Ni	Ni-RuO	Ni	3.20	3.29
7	Fe	"	"	Ni-Ag	3.10	3.19
8	Ni	"	"	Ni	3.16	3.24

実験6, 8では30 wt% NaOH、実験7では21～23% NaOH が得られた。

## 実施例 6

第5表に、別のテストで得られた結果を示す、用いたアノードは、チタンスクリーンを微細チタンスクリーンに押圧し、微細スクリーンは隔膜に押圧して構成されていた。両スクリーンは、導電性酸化ルテニウムで被覆してあつた。NaCl 230 g/lを含みpH3.5の食塩水溶液を、65～75℃でアノード液室に循環させた。電流密度は、3000 A/m<sup>2</sup>であつた。すべての場合、隔膜はカソード側を石英粒子で30秒間サンドブラストした。第5表に、カソードの配列および結果を示した。

(44)

## 4. [ 図面の簡単な説明 ]

第1図は、2重表面電極を有する電解槽の水平断面図である。

第2図は、第1図の電解槽の垂直断面図である。

第3図は、隔膜に沈着した銀電極の80000倍の電子顕微鏡写真である。

第4図は、パラジウム電極の100000倍の電子顕微鏡写真である。

特許出願人 オロンジオ・ド・ノラ・イムピアンチ・  
エレツトロキミシ・ソシエテ・アノニム

代理人 弁理士 湯 浅 恭

三井物産株式会社  
(外2名)

(46)



FIG. 3



FIG. 4

